

文章编号: 1007-4627(2006)02-0189-05

# 高能 Xe 离子辐照引起的注碳 a:SiO<sub>2</sub> 中新结构的形成\*

赵志明<sup>1,2</sup>, 王志光<sup>1,\*</sup>, 宋 银<sup>1</sup>, 金运范<sup>1</sup>, 孙友梅<sup>1</sup>

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 先用 120 keV 的碳离子注入非晶二氧化硅 a:SiO<sub>2</sub> 薄膜, 再用能量为 1 754 MeV 的 Xe 离子辐照。注碳量为  $5.0 \times 10^{16}$ — $8.6 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, Xe 离子辐照剂量为  $1.0 \times 10^{11}$  和  $5.0 \times 10^{11}$  ion/cm<sup>2</sup>。辐照后的样品中形成的新结构用显微傅立叶变换红外光谱仪进行测试分析。结果表明, Xe 离子辐照引起了注碳 a:SiO<sub>2</sub> 中 Si—C, C—C, Si—O—C 键以及 CO 和 CO<sub>2</sub> 分子的形成与演化。在注碳量较高时, Xe 离子辐照在样品中产生了大量的 Si—C 键。与注入未辐照和辐照的低注碳量样品比较, 增强的 Si—C 键的形成, 预示着辐照可引起注碳 a:SiO<sub>2</sub> 样品中的 SiC 结构相变。

**关键词:** 离子注入; 高能离子辐照; a:SiO<sub>2</sub>; 新结构

**中图分类号:** O571

**文献标识码:** A

## 1 引言

离子注入技术具有能够精确控制离子注入深度和浓度等独特的优点, 在材料表面和近表面改性、半导体掺杂以及特殊功能材料合成诸多领域得到了广泛应用。离子注入技术与硅半导体工艺具有优良的兼容性, 在硅基特殊功能材料如光电子材料的研究中具有重要的应用前景。离子注入可在 SiO<sub>2</sub> 中形成单质和氧化物纳米颗粒, 改变 SiO<sub>2</sub> 的发光特性等<sup>[1-3]</sup>, Hideo Hosone<sup>[4]</sup> 从化学反应角度分析了不同离子注入 SiO<sub>2</sub> 后所形成纳米颗粒的组成。

碳离子注入 SiO<sub>2</sub>, 有可能合成发射短波长光波的发光材料。人们进行了一些尝试, 如将碳离子注入 SiO<sub>2</sub> 后进行热退火, 但由于受到碳逃逸的影响并未获得理想的结果<sup>[5]</sup>。本课题组提出了一种新的实验方法, 即“低能离子注入 + 高能离子辐照<sup>[6]</sup>”方法。利用此法, 在低能离子辐照注碳非晶二氧化硅(a: SiO<sub>2</sub>) 样品的分析中获得了比较好的结果<sup>[7, 8]</sup>。

本工作利用傅立叶变换红外光谱技术, 分析研究 1 754 MeV 的高能 Xe 离子辐照在注碳 a:SiO<sub>2</sub> 样品中引起的化学键变化以及新结构的形成。

## 2 实验

实验选用的 a:SiO<sub>2</sub> 薄膜是利用高温湿氧化法在 p 型单晶硅(111) 面上生长而成的。碳离子注入在中国科学院近代物理研究所的 200 kV 离子注入机上完成。碳离子能量 120 keV, 流强约 15  $\mu$ A, 靶托温度 300 K, 注入剂量分别为  $5.0 \times 10^{16}$ ,  $1.0 \times 10^{17}$ ,  $2.0 \times 10^{17}$ ,  $5.0 \times 10^{17}$ ,  $8.6(6.5) \times 10^{17}$  C/cm<sup>2</sup>。Xe 离子辐照在兰州重离子加速器(HIRFL) 离子辐照终端上完成, 平均流强约  $10^8$  Xe/(cm<sup>2</sup>·s)。离子的能量  $E$ 、电子能损  $S_e$ 、核能损  $S_n$ ,  $S_e/S_n$  比值和离子的射程  $R_p$  如表 1 所示。辐照后, 用 GX 红外光谱仪测量样品的显微傅立叶变换红外(micro-FT-IR) 反射光谱, 测量时入射光斑尺寸小于  $\phi 1$  mm, 扫描步长设置为  $0.2$  cm<sup>-1</sup>, 光谱分辨率为  $4$  cm<sup>-1</sup>。

收稿日期: 2005-11-20; 修改日期: 2006-01-10

\* 基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(10125522); 国家自然科学基金资助项目(10475102); 中国科学院西部之光基金资助项目

作者简介: 赵志明(1978-), 男(汉族), 内蒙古通辽人, 博士研究生, 从事重离子与材料科学研究。

# 联系人: 王志光, E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn

表 1 C 和 Xe 离子在 a:SiO<sub>2</sub> 中的电子能损 S<sub>e</sub>、核能损 S<sub>n</sub>、S<sub>e</sub>/S<sub>n</sub> 比值和射程 R<sub>p</sub> (据 TRIM 程序计算<sup>[9]</sup>)

Ion	E / MeV	S <sub>e</sub> / (keV/nm)	S <sub>n</sub> / (eV/nm)	S <sub>e</sub> /S <sub>n</sub>	R <sub>p</sub> / μm
C	0.120	0.029	4.17	6.97	0.358
Xe	1 754	12.1	8.18	1 486	130.0

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 注碳量对 a:SiO<sub>2</sub> 结构的影响

图 1 给出了未注碳和注碳 a:SiO<sub>2</sub> 样品的 FTIR 谱。未注碳 a:SiO<sub>2</sub> 样品红外吸收峰位于 780, 976, 1 264 cm<sup>-1</sup> 处, 分别属于 Si—O 键的不同振动模式<sup>[10-12]</sup>。随着注碳量的增加, 吸收峰的频率和相对强度发生了明显的变化。位于 780 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰渐趋平缓, 表明碳注入后形成了 Si—C<sup>[10]</sup> 和

Si—O—C 键<sup>[13]</sup>。在较低注碳量下, 976 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰均移至约 935 cm<sup>-1</sup> (如图 1(a) 所示); 而在较高注碳量下, 976 cm<sup>-1</sup> 峰随碳注量增加向低波数方向移动直至 8.6 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup> 对应的 901 cm<sup>-1</sup> 处 (见图 1(b)), 主要是碳注入 a:SiO<sub>2</sub> 中形成 Si—C 键所致<sup>[10]</sup>。1 264 cm<sup>-1</sup> 峰的相对强度在较低注碳量时减弱程度不明显, 而在高注碳量下明显地减弱, 但中心未发生移动。表明高注碳量下 SiO<sub>2</sub> 结构遭到较大程度的破坏, 但样品中仍然存在着完整的 SiO<sub>2</sub> 态结构。

注碳 a:SiO<sub>2</sub> 中在 1 650, ~ 1 735, 2 132 和 2 340 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰, 这与 Si—C 键<sup>[10]</sup>, C—C<sup>[10]</sup>, C=C<sup>[14]</sup> 和 Si—O—C 键<sup>[10]</sup> 的出现以及 CO 和 CO<sub>2</sub> 分子<sup>[15]</sup> 的形成密切相关, 表明碳离子注入破坏了 SiO<sub>2</sub> 网络结构, 碳原子替代了 SiO<sub>2</sub> 中的部分氧原子或 Si 原子形成了 Si—C 键和 Si—O—C 键, 或形成 CO 和 CO<sub>2</sub> 分子, 也可能发生注入碳原子聚集。

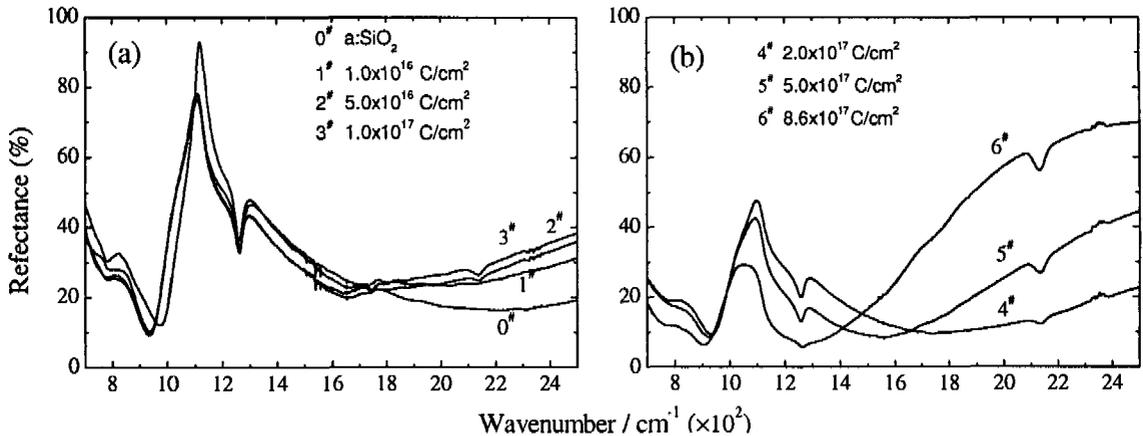


图 1 不同注碳量的 a:SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 谱

#### 3.2 Xe 离子辐照对注碳 a:SiO<sub>2</sub> 结构的影响

图 2 给出了 5.0 × 10<sup>11</sup> Xe/cm<sup>2</sup> 辐照引起的注碳 a:SiO<sub>2</sub> 薄膜 FTIR 谱的变化。可以看出, 对于注碳 5.0 × 10<sup>16</sup> C/cm<sup>2</sup> 的 a:SiO<sub>2</sub> 样品, Xe 离子辐照后, 1 740, 2 132 和 2 340 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰存在不同程度的增强, 表明 Xe 离子辐照使部分游离态的碳原子替代了 SiO<sub>2</sub> 中的 Si 原子而形成 C—O 键, CO<sub>2</sub> 分子的形成, 也可能诱发碳的聚集 (1 465 cm<sup>-1</sup> (C—C 键<sup>[10]</sup>) 处出现新吸收峰)。780, 938 和 1 264 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰向低波数方向移动且相对强度减弱, 表明辐照引起了更多的 Si—C 键和 Si—O—C 键的形成。

也可以说, 高能 Xe 离子辐照进一步促进了 Si—C, Si—O—C, C—C, C—O 键和 CO<sub>2</sub> 分子的形成。对于注碳 1.0 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup> 的 a:SiO<sub>2</sub> 样品, Xe 离子辐照后, 红外吸收峰的变化与碳注量为 5.0 × 10<sup>16</sup> C/cm<sup>2</sup> 样品的红外谱吸收峰变化相似, 位于 1 740 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰的相对强度减弱。

图 3 给出了两种碳注量的 a:SiO<sub>2</sub> 样品在不同 Xe 辐照量下的 FTIR 谱。从图 3(a) 可以看出, 1 264 cm<sup>-1</sup> 峰随 Xe 离子辐照量的增加向高波数方向移动至 1 272 cm<sup>-1</sup> 处, 相对强度增强, 在 1 174 和 1 133 cm<sup>-1</sup> 处出现新峰; 注入样品红外谱中位于

908 和 780 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰在辐照后消失, 在 845 和 812 cm<sup>-1</sup> 处出现新的吸收峰, 这表明 Xe 离子辐照在使 Si—O 键受到破坏的同时, 促进了 Si—C 键、C—C 键的形成。5.0 × 10<sup>11</sup> Xe/cm<sup>2</sup> 辐照下, 在 2 340 cm<sup>-1</sup> 出现了与 CO<sub>2</sub> 分子振动相关的吸收峰<sup>[15]</sup>, 表明 Xe 离子辐照可诱发部分碳原子转化成 CO 分子, 部分 CO 分子转化成 CO<sub>2</sub> 分子。图 3(b)

显示的结果与图 3(a) 类似, 在 845, 812, 1 091 和 1 062 cm<sup>-1</sup> 处形成了新的吸收峰, 但位于 2 340 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰明显减弱, 这可能与 CO<sub>2</sub> 分子逃逸出样品相关。CO<sub>2</sub> 分子逃逸, 将在碳离子注入区内出现过量的 Si 原子, Xe 离子在注入区域内沉积大量能量诱发 Si 原子与 C 原子发生反应形成 SiC。

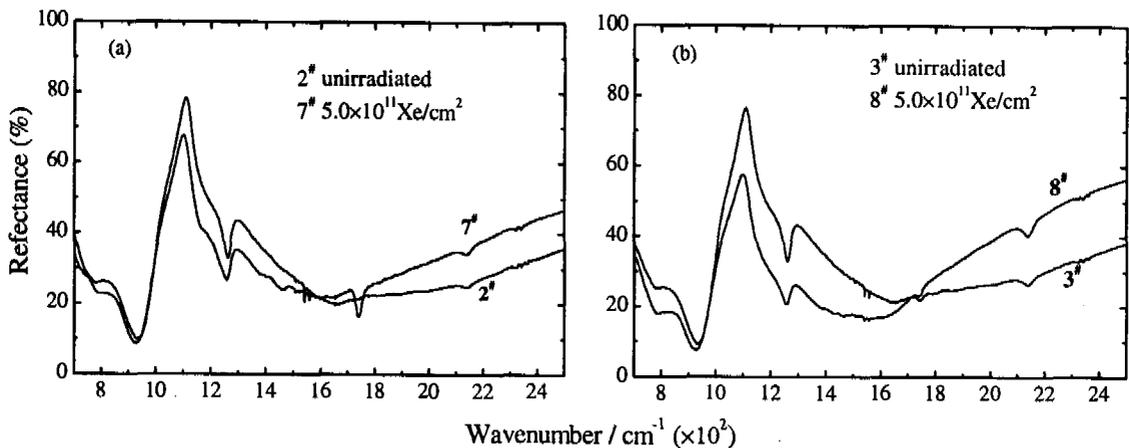


图 2 1 754 MeV Xe 离子辐照不同注碳量 a:SiO<sub>2</sub> 样品的 FTIR 谱, 辐照剂量 5.0 × 10<sup>11</sup> Xe/cm<sup>2</sup>  
(a) 注碳量为 5.0 × 10<sup>16</sup> C/cm<sup>2</sup>, (b) 注碳量为 1.0 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup>。

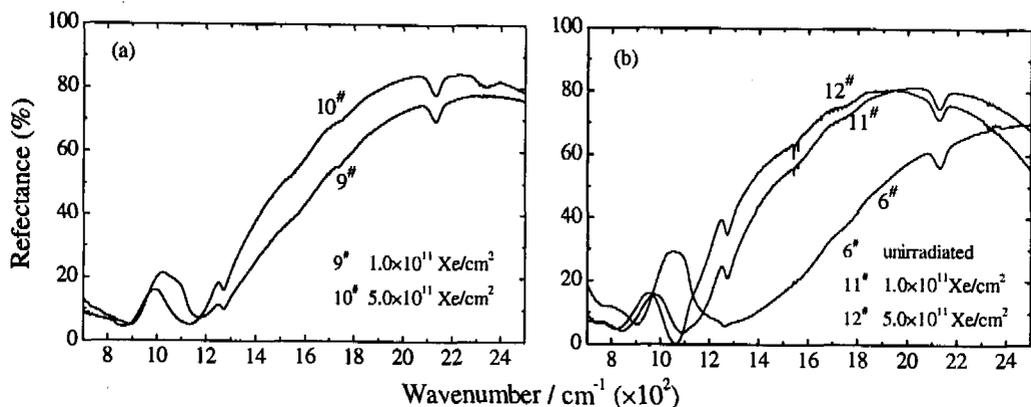


图 3 不同 Xe 辐照剂量(如图中示)下注碳 a:SiO<sub>2</sub> 样品的 FTIR 谱  
(a) 注碳量 6.5 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup>, (b) 注碳量 8.6 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup>。

### 3.3 辐照下注碳浓度对新结构形成的影响

图 4 给出了 5.0 × 10<sup>11</sup> Xe/cm<sup>2</sup> 辐照不同碳注量的 a: SiO<sub>2</sub> 样品的红外谱。从图 4 看出, 在 1 800—1 300 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰的变化与经注入但未辐照样品的变化相似, 最终在高注量下消失。属于 Si—O 键的吸收峰 1 264 cm<sup>-1</sup> 的强度随注碳量的增加而增强, 并在高注碳量下峰位移至 ~1 272 cm<sup>-1</sup>, 表明在高注碳量下对 Si—C 键的形成有利。2 350

cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰在 6.5 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup> 时最强, 表明在这种辐照量和注量条件下有利于形成大量 CO<sub>2</sub> 分子。在注碳量为 6.5 × 10<sup>17</sup> 和 8.6 × 10<sup>17</sup> C/cm<sup>2</sup> 条件下, Xe 离子辐照样样品中, 位于 940—750 cm<sup>-1</sup> 的峰消失, 在 820, 866, 1 136 和 1 064 cm<sup>-1</sup> 处出现新峰, 表明 Xe 离子辐照下, 高的注碳浓度有利于注碳 a:SiO<sub>2</sub> 中 Si—C 键, C—C 键和 Si—O—C 键的形成。与注入未辐照和辐照的低注碳量样品比较, 高

注碳量  $a:\text{SiO}_2$  样品中增强了 Si—C 结构的形成, 预示着辐照可引起注碳  $a:\text{SiO}_2$  样品中的 SiC 结构相变。

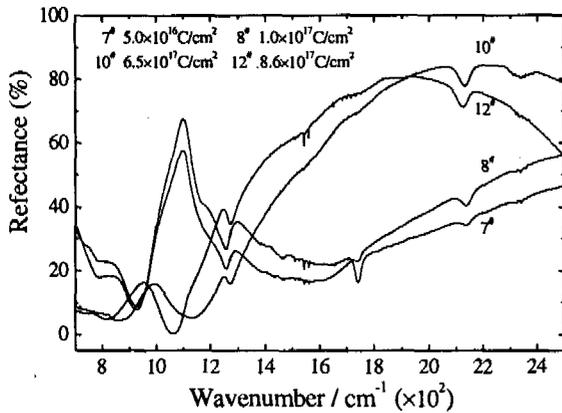


图 4  $5.0 \times 10^{11} \text{Xe}/\text{cm}^2$  辐照不同注碳量的  $a:\text{SiO}_2$  样品的 FTIR 谱

## 4 结论

从上述分析可以得出如下结论:

### 参 考 文 献:

- [1] Shimizu-Iwayama T, Nakao S, Saitoh K. Appl Phys Lett, 1994, **65**: 1 814.
- [2] Trowga P F, Kenyon A J, Pitt C W. J Appl Phys, 1998, **83**: 3 789.
- [3] Maeda Y, Tsukamoto N, Yazawa Y, et al. Appl Phys Lett, 1991, **59**: 3 168.
- [4] Hideo Hosono. J Non-Cryst Solids, 1995, **187**: 457.
- [5] Garrido B, Bonafos C, Lopez M, et al. Defect Diffusion Forum, 1998, **160**: 1.
- [6] 王志光, 金运范, 谢二庆等. 原子核物理评论, 2000, **17**(3): 189.
- [7] Wang Z G, Xie E Q, Jin Y F, et al. Nucl Instr and Meth, 2001, **B179**: 289.
- [8] Wang Z G, Liu J, Zhu Z Y, et al. Nucl Instr and Meth, 2002, **B191**: 396.
- [9] Biersack J P, Haggmark L G. Nucl Instr and Meth, 1980, **174**: 257.
- [10] 柯以侃, 董慧茹. 光谱分析. 北京: 化学工业出版社出版, 1998.
- [11] Lucovsky G, Yang J, Chao S S, et al. Phys Rev, 1983, **B28**(6): 3 225.
- [12] Lucovsky G, Manitini M J, Srivastava J K, et al. J Vac Sci Tech, 1987, **B5**: 530.
- [13] Bullot J, Schmidt M P. Phys Status Solidi, 1987, **B143**: 345.
- [14] Yu M B, Rusli, Yoon S F, et al. Thin Solid Films, 2000, **377**—**378**: 177.
- [15] Rocard F, Bibring J P. Phys Rev Lett, 1982, **48**: 1 763.

(1) 注入碳离子破坏了  $a:\text{SiO}_2$  网络结构中的部分 Si—O 键, 形成了 C—C 键、C=C 键、Si(C)—O—C 键、Si—C 键、CO(CO<sub>2</sub>) 分子。

(2) 高能 Xe 离子辐照强化了注碳  $a:\text{SiO}_2$  中 C—C、C=C、Si—C 和 Si(C)—O—C 键的形成。Xe 离子辐照下, 在注碳量低的样品中倾向于形成 C—C 键、C=C 键、CO(CO<sub>2</sub>) 分子, 在注碳量高的样品中则倾向于 CO 分子对  $\text{SiO}_2$  还原作用而导致最终大量 Si—C 结构的形成, 预示着辐照可引起注碳  $a:\text{SiO}_2$  样品中的 SiC 结构相变。

致谢 非常感谢兰州重离子加速器(HIRFL)和 200 kV 离子注入机工作人员在 Xe 离子辐照和碳离子注入实验中给予的帮助。

## Formation of New Texture in C-doped a:SiO<sub>2</sub> after High Energy Xe Irradiation\*

ZHAO Zhi-ming<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-guang<sup>1</sup>, SONG Yin<sup>1</sup>, JIN Yun-fan<sup>1</sup>, SUN You-mei<sup>1</sup>

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* )

**Abstract:** Amorphous silicon-dioxide (a:SiO<sub>2</sub>) films were firstly implanted at room temperature (RT) with 120 keV C-ions to doses ranging from  $5.0 \times 10^{16}$  to  $8.6 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, and then the C-doped a:SiO<sub>2</sub> films were irradiated at RT with 1 754 MeV Xe ions to  $1.0 \times 10^{11}$  and  $5.0 \times 10^{11}$  ion/cm<sup>2</sup>, respectively. The information of new texture formation in the C-doped SiO<sub>2</sub> films after high-energy Xe ion irradiation was investigated using micro-FTIR measurements. The obtained results showed that Si—C, C—C, Si—O—C bonds as well as CO and CO<sub>2</sub> molecules were formed in the C-doped a:SiO<sub>2</sub> films after Xe ion irradiation. Furthermore, Xe-ion irradiation induced a plentiful formation of Si—C bonds in the high dose C-ion implanted a:SiO<sub>2</sub> films. Compared with the C-implanted samples without Xe-ion irradiation and the low dose C-implanted samples with Xe-ion irradiation, the enhanced and plenty of Si—C bond formation implied that the phase of SiC structures may be produced by Xe-ion irradiation in the high dose C-ion implanted a:SiO<sub>2</sub> films.

**Key words:** ion implantation; high-energy Xe ion irradiation; a:SiO<sub>2</sub>; new texture

\* **Foundation item:** National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar(10125522); National Natural Science Foundation of China (10475102); West Light Talent Foundation of Chinese Academy of Sciences